

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 28 657.4
Anmeldetag: 27. Juni 2002
Anmelder/Inhaber: Celanese Ventures GmbH,
Frankfurt am Main/DE
Bezeichnung: Protonenleitende Membran und deren Verwendung
IPC: C 08 J, C 08 L, B 01 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 30. Mai 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Weihmayer

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

Protonenleitende Membran und deren Verwendung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft eine neuartige protonenleitende Polymermembran auf Basis von sulfonsäuregruppenhaltigen aromatischen Polyazolen bei denen die Sulfonsäuregruppen kovalent an den aromatischen Ring des Polymers gebunden sind und die aufgrund ihrer hervorragenden chemischen und thermischen Eigenschaften vielfältig eingesetzt werden können. Derartige Materialien eignen sich insbesondere zur Herstellung von Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM) in

10 sogenannten PEM-Brennstoffzellen eignet.

Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen (PEMBZ) basieren auf einer protonenleitenden Polymermembran als Elektrolyten, die Polymerelektrolytmembran. Eine Brennstoffzelle setzt sich dabei aus einer Vielzahl einzelner in Reihe geschalteter Membran-Elektroden-Einheiten (MEE). Diese MEE besteht dabei aus der PEM die beidseitig mit Elektroden beschichtet sind, wobei die Grenzfläche zwischen Membran und Elektroden mit einem Edelmetallkatalysator, meist Platin, beladen ist. An diesem Katalysator findet an der sogenannten Drei-Phasen-Grenzfläche (Brennstoffgas-Katalysator-Polymerelektrolyt) die elektrochemische Reaktion der Brennstoffe statt. Als Brennstoffe werden an der Anode

20 wasserstoffreiche Brennstoffe, wie Wasserstoff, Methanol oder Erdgas eingesetzt.

Der gegenüberliegenden Kathodenseite wird sauerstoffreiches Gas, meist Luft, zugeführt. Dabei wird die chemische Energie der Brennstoffe direkt in elektrische Energie und Wärme umgewandelt. Als Reaktionsprodukt entsteht dabei Wasser. In dieser Konfiguration erfüllt die PEM wesentliche Funktionen. So muss sie als Separator eine geringe Permeabilität für die beiden Brennstoffe besitzen, als Elektrolyt eine hohe Protonenleitfähigkeit aufweisen und zugleich eine hohe mechanische, chemische und thermische Stabilität besitzen um einen dauerhaften Einsatz bei Temperaturen bis 200°C in einem stark sauren Medium versagensfrei zu gewährleisten. Deshalb ist die Zelleistung und -stabilität sehr eng mit der Membranqualität verknüpft.

30

Als Elektrolyt, die Brennstoffzelle kommen Feststoffe wie Polymerelektrolytmembranen, keramische Oxide, geschmolzene Karbonate oder Flüssigkeiten wie Phosphorsäure oder Kalilauge zur Anwendung. In jüngster Zeit haben Polymerelektrolytmembranen als Elektrolyte für Brennstoffzellen Aufmerksamkeit erregt. Prinzipiell kann man zwischen 2 Kategorien von Polymerelektrolytmembranen unterscheiden.

Zu der ersten Kategorie gehören Kationenaustauschermembranen bestehend aus einem Polymergerüst welches kovalent gebundenen Säuregruppen, bevorzugt Sulfonsäuregruppen enthält. Die Sulfonsäuregruppe geht unter Abgabe eines Wasserstoffions in ein Anion über und leitet daher Protonen. Die Beweglichkeit des Protons und damit die Protonenleitfähigkeit ist dabei direkt an den Wassergehalt verknüpft. Trocknet die Membran, z.B. in Folge hoher Temperatur, aus, so nimmt die Leitfähigkeit der Membran und folglich die Leistung der Brennstoffzelle drastisch ab. Die Betriebstemperaturen von Brennstoffzellen enthaltend solche

Kationenaustauschermembranen ist somit auf die Siedetemperatur des Wassers beschränkt. So verwendet man als Materialien für Polymerelektrolytmembranen beispielsweise Perfluorsulfonsäurepolymere. Das Perfluorsulfonsäurepolymer (wie z.B. Nafion) weist im allgemeinen ein Perfluorkohlen-wasserstoffgerüst auf, wie ein Copolymer aus Tetrafluorethylen und Trifluorvinyl, und eine daran gebundene Seitenkette mit einer Sulfonsäuregruppe, wie eine Seitenkette mit einer an eine Perfluoralkylgruppe gebundenen Sulfonsäuregruppe.

Die Befeuchtung der Brennstoffe stellt eine grosse technische Herausforderung für den Einsatz von Polymerelektrolytmembranbrennstoffzellen (PEMBZ) dar, bei denen konventionelle, sulfonierte Membranen wie z.B. Nafion verwendet werden.

25

Als zweite Kategorie sind Polymerelektrolytmembranen mit Komplexen aus basischen Polymeren und starken Säuren entwickelt worden. So beschreibt WO96/13872 und die korrespondierende US-PS 5,525,436 ein Verfahren zur Herstellung einer protonenleitenden Polymerelektrolytmembran, bei dem ein basisches Polymer, beispielsweise ein Polyazol, mit einer starken Säure, wie Phosphorsäure, Schwefelsäure usw., behandelt wird.

Polyazole wie beispielsweise Polybenzimidazole (PBI) sind seit langem bekannt. Die Herstellung derartiger Polybenzimidazole (PBI) erfolgt üblicherweise

durch Umsetzung von 3,3',4,4'-Tetraaminobiphenyl mit Isophthalsäure oder Diphenyl-isophthalsäure bzw. deren Estern in der Schmelze. Das entstehende Präpolymer erstarrt im Reaktor und wird anschließend mechanisch zerkleinert. Anschließend wird das pulverförmige Präpolymer in einer Festphasen-Polymerisation bei Temperaturen von bis zu 400°C endpolymerisiert und das gewünschte Polybenzimidazole erhalten.

Zur Herstellung von Polymerfolien wird das PBI in einem weiteren Schritt in polaren, aprotischen Lösemitteln wie beispielsweise Dimethylacetamid (DMAC) gelöst und eine Folie mittels klassischer Verfahren erzeugt.

In einem weiteren Schritt wird die Folie aus basischem Polymer oder Polymerblend mit einer starken Säure, vorzugsweise einer Mineralsäure, imprägniert bzw. dotiert. Hierzu wird die Folie aus basischem Polymer oder Polymerblend in eine starke Säure, vorzugsweise Phosphorsäure, eingetaucht, so daß die Folie mit der starken Säure imprägniert wird und zur protonenleitenden Membran wird.

In J. Electrochem. Soc., Band 142, Nr. 7, 1995, S. L121-L123 wird eine solche Dotierung eines Polybenzimidazols in Phosphorsäure beschrieben.

Protonenleitende, d.h. mit Säure dotierte Polyazol-Membranen für den Einsatz in PEM-Brennstoffzellen sind demzufolge bereits bekannt. Die dotierten, basischen Polyazol-Folien wirken dann als Protonenleiter und Separatoren in sogenannten Polymerelektrolyt-Membran-Brennstoffzellen (PEM-Brennstoffzellen).

Bedingt durch die hervorragenden Eigenschaften des Polyazol-Polymeren können derartige Polymerelektrolytmembranen - zu Membran-Elektroden-Einheiten (MEE) verarbeitet - bei Dauerbetriebstemperaturen oberhalb 100°C insbesondere oberhalb 120°C in Brennstoffzellen eingesetzt werden. Diese hohe Dauerbetriebstemperatur erlaubt es die Aktivität der in der Membran-Elektroden-Einheit (MEE) enthaltenen Katalysatoren auf Edelmetallbasis zu erhöhen. Insbesondere bei der Verwendung von sogenannten Reformaten aus Kohlenwasserstoffen sind im Reformergas deutliche Mengen an Kohlenmonoxid enthalten, die überlicherweise durch eine aufwendige Gasaufbereitung bzw. Gasreinigung entfernt werden müssen. Durch die

Möglichkeit der Betriebstemperatur zu erhöhen, können deutlich höhere Konzentrationen an CO-Verunreinigungen dauerhaft toleriert werden.

Durch Einsatz von Polymer-Elektrolyt-Membranen auf Basis von Polyazol-Polymeren kann zum einen auf die aufwendige Gasaufbereitung bzw. Gasreinigung teilweise verzichtet werden und andererseits die Katalysatorbeladung in der Membran-Elektroden-Einheit reduziert werden. Beides ist für einen Masseneinsatz von PEM-Brennstoffzellen unabdingbare Voraussetzung, da ansonsten die Kosten für ein PEM-Brennstoffzellen-System zu hoch sind.

Die bislang bekannten mit Säure dotierten Polymere membrane auf Basis von Polyazolen zeigen bereits ein günstiges Eigenschaftsprofil. Aufgrund der für PEM-Brennstoffzellen angestrebten Anwendungen, insbesondere im Automobilbereich und der dezentralen Strom- und Wärmeerzeugung (Stationärbereich), sind diese insgesamt jedoch noch zu verbessern. Darüber hinaus haben die bislang bekannten Polymere membrane einen hohen Gehalt an Dimethylacetamid (DMAC), der mittels bekannter Trocknungsmethoden nicht vollständig entfernt werden kann. In der deutschen Patentanmeldung Nr. 10109829.4 wird eine Polymere membrane auf Basis von Polyazolen beschrieben, bei der die DMAC-Kontamination beseitigt wurde. Derartige Polymere membrane zeigen zwar verbesserte mechanische Eigenschaften, hinsichtlich der spezifischen Leitfähigkeit werden jedoch 0,1 S/cm (bei 140°C) nicht überschritten.

Wesentliche Vorteile einer solchen mit Phosphorsäure dotierten Membran ist die Tatsache, dass dieses System bei Temperaturen oberhalb 100°C ohne eine sonst notwendige Befeuchtung der Brennstoffe betrieben werden kann. Dies liegt in der Eigenschaft der Phosphorsäure begründet die Protonen ohne zusätzliches Wasser mittels des sog. „Grotthus Mechanismus“ transportieren zu können (K.-D. Kreuer, Chem. Mater. 1996, 8, 610-641). Ein solcher wasserfreier Transportmechanismus ist insbesondere interessant für die Anwendung in einer Direktmethanol-Brennstoffzelle. Dabei wird als Brennstoff Methanol verwendet, welches, ohne die Notwendigkeit eines vorgeschalteten Reformierungsschrittes, direkt oxidiert werden kann. Durch die Möglichkeit des wasserfreien Protonentransportes wird dabei Methanol nicht wie beim sogenannten „Vehicle“ Mechanismus üblich in einer Hydrathülle mit dem

wandernden Proton mitgeschleppt (K.-D. Kreuer, Chem. Mater., 8, 610-641). Durch Verringerung dieses sogenannten Methanol-„Crossover“ kann die Leistung und Effizienz einer Direktmethanol-Brennstoffzelle verbessert werden.

Durch die Möglichkeit des Betriebes bei Temperaturen oberhalb 100°C ergeben sich weitere Vorteile für das Brennstoffzellensystem. Zum Einen wird die Empfindlichkeit des Pt-Katalysators gegenüber Gasverunreinigungen, insbesondere CO, stark verringert und die katalytische Aktivität verbessert. CO entsteht als Nebenprodukt bei der Reformierung des wasserstoffreichen Gases aus Kohlenstoffhaltigen Verbindungen, wie z.B. Erdgas, Methanol oder Benzin oder auch als Zwischenprodukt bei der direkten Oxidation von Methanol. Typischerweise muss der CO-Gehalt des Brennstoffes bei Temperaturen <100°C kleiner als 100 ppm sein. Bei Temperaturen im Bereich 150-200° können jedoch auch 10000 ppm CO oder mehr toleriert werden (N. J. Bjerrum et. al. Journal of Applied Electrochemistry, 2001,31, 773-779). Dies führt zu wesentlichen Vereinfachungen des vorgeschalteten Reformierungsprozesses und somit zu Kostensenkungen des gesamten Brennstoffzellensystems.

Neben oben erwähnten säuredotierten Polymermembranen hergestellt mittels prozessintensiver Verfahren kann eine Polymerelektrolytmembran bestehend aus einem basischen Polymer auch direkt aus Polyphosphorsäure hergestellt werden. Dazu können wahlweise die Ausgangsmonomere wie in der deutschen Patentanmeldung Nr. 10117686.4 oder die Präpolymere wie in der deutschen Patentanmeldung Nr. 10144815.5 oder das nichtschmelzende Ausgangspolymer wie in der deutschen Patentanmeldung Nr. 10117687.2 beschrieben, in Polyphosphorsäure gelöst und anschließend direkt als protonenleitende Membran gerakelt werden ohne dass eine nachträgliche Behandlung wie Trocknung, Waschen und Dotierung erforderlich ist. Vorteile dieser Methode ist im Wesentlichen ein Prozessvereinfachung. Daneben können weiterhin neuartige Polymerelektrolytmembran durch gezielte Auswahl der Monomere massgeschneidert hergestellt werden.

Neben den vorstehend genannten Materialien sind auch entsprechende Verfahren zur Sulfonierung von Polymeren aus dem Stand der Technik bekannt.

Zur Herstellung von PEM aus sulfoniertem Polyetherketonen (PEK) wird das PEK-Polymer zunächst in einem geeigneten Lösemittel, wie z.B. konzentrierte Schwefelsäure gelöst, und dann ein aggressives Sulfonierungsmittel wie Oleum oder Chlorsulfonsäure zugegeben. Dieses sulfonierte Polymer wird in einem weiteren Prozessschritt von der Sulfonierungslösung getrennt. Zur weiteren Verarbeitung muss es dann in einem weiteren Schritt mit einer basischen Lösung in die neutrale Salzform überführt werden. Anschließend wird das Polymer wieder in Lösung gebracht und in einem weiteren Prozessschritt ein Polymerfilm durch Filmgliessen oder Rakeln hergestellt. Das Lösemittel, bevorzugt N-Methyl-Pyrrolidon oder N-Dimethylacetamid, wird dabei durch Trocknung verdampft. Der Film muss dann wieder mit Säure behandelt und anschließend neutral gewaschen werden. Alternativ kann ein vorher mittels Extrusion oder Filmgliessen hergestellter und anschließend durch Strahlenpropfen modifizierter Polymerfilm, z.B. styrolmodifizierte, teilfluorierte Membran, in eine Sulfonierungslösung bestehend aus Chlorsulfonsäure und einem wasserfreien Lösemittel, z.B. Tetrachlorethan, behandelt werden (EP-A-667983, DE-A-19844645).

Bei diesen Sulfonierungsverfahren unter dem Einsatz sehr starker Sulfonierungssagenzien findet eine unkontrollierte Sulfonierung an einer Vielzahl an Stellen des Polymers statt. Die Sulfonierung kann auch zu Kettenbruch und somit zu einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften und schliesslich zum vorzeitigen Versagen der Brennstoffzelle führen.

Auch Sulfonierte Polybenzimidazole sind bereits aus der Literatur bekannt. So beschreibt US-A-4634530 eine Sulfonierung einer undotierten Polybenzimidazolfolie mit einem Sulfonierungsmittel wie Schwefelsäure oder Oleum im Temperaturbereich bis 100°C.

Des weiteren haben Staiti et al (P. Staiti in J. Membr. Sci. 188 (2001) 71) die Herstellung und Eigenschaften von sulfoniertem Polybenzimidazole beschrieben. Dazu war es nicht möglich die Sulfonierung an dem Polymer in der Lösung vorzunehmen. Bei Zugabe des Sulfonierungsmittels zu der PBI/DMAc Lösung fällt das Polymer aus. Zur Sulfonierung wurde zunächst ein PBI-Film hergestellt und dieser in eine verdünnte Schwefelsäure getaucht. Zur Sulfonierung wurden die

Proben dann bei Temperaturen von ca. 475°C während 2 Monate behandelt. Die sulfonierten PBI Membranen besitzen nur eine maximale Leitfähigkeit von $7,5 \cdot 10^{-5}$ S/cm bei einer Temperatur von 160°C. Die maximale Ionenaustauschkapazität beträgt 0,12 meq/g. Es wurde ebenfalls gezeigt, dass solchermaßen sulfonierte PBI Membranen nicht für den Einsatz in einer Brennstoffzelle geeignet sind.

Die Herstellung von sulfoalkylierten PBI Membranen durch die Umsetzung eines hydroxyethyl-modifizierten PBI mit einem Sulfon ist in US-A-4997892 beschrieben. Basierend auf dieser Technologie können sulfopropylierte PBI Membranen hergestellt werden (Sanui et al in Polym. Adv. Techn. 11 (2000) 544). Die Protonenleitfähigkeit solcher Membranen liegt bei 10^{-3} S/cm und ist somit für Anwendungen in Brennstoffzellen, bei denen 0,1 S/cm angestrebt sind, zu niedrig.

Aufgabe dieser Erfindung ist es eine sulfonierte, hochtemperaturstabile

Polymermembran mit hoher Leitfähigkeit auch bei hohen Betriebstemperaturen zur Verfügung zu stellen. Gelöst wird diese Aufgabe durch die Bereitstellung einer Polymerelektrolytmembran bestehend aus sulfonierten und mit Phosphorsäure dotierten Polyazolen. Die Sulfonierung des Polyazolen erfolgt dabei durch Zugabe eines geeigneten Sulfonierungsmittels während oder unmittelbar im Anschluss an die Polymerisation des Polyazolen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine protonenleitende Polymermembran auf Basis von sulfonierten Polyazolen erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte

A) Mischen von einem oder mehreren aromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen Carbonsäuren bzw. deren Estern, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, oder Mischen von einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren, in Polyphosphorsäure/Sulfonierungsmittel-Mischung unter Ausbildung einer Lösung und/oder Dispersion

B) Aufbringen einer Schicht unter Verwendung der Mischung gemäß Schritt A) auf einem Träger oder auf einer Elektrode,

C) Erwärmen des flächigen Gebildes/Schicht erhältlich gemäß Schritt B) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 350°C, vorzugsweise bis zu 280°C unter Ausbildung des Polyazol-Polymeren.

D) Behandlung der in Schritt C) gebildeten Membran, vorzugsweise bis diese selbsttragend ist.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten aromatischen und heteroaromatischen Tetra-Amino-Verbindungen handelt es sich vorzugsweise um 3,3',4,4'-Tetraaminobiphenyl, 2,3,5,6'-Tetraaminopyridin, 1,2,4,5-Tetraaminobenzol, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylsulfon, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylether, 3,3',4,4'-Tetraaminobenzophenon, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylmethan und 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenyldimethylmethan sowie deren Salze, insbesondere deren Mono-, Di-, Tri- und Tetrahydrochloridderivate.

Bei den in Schritt A) verwendeten aromatischen Carbonsäuren handelt es sich insbesondere um Di-carbonsäuren, Tri-carbonsäuren und Tetra-Carbonsäuren bzw. deren Estern oder deren Anhydride.

Der Begriff aromatische Carbonsäuren umfasst gleichermaßen auch heteroaromatische Carbonsäuren. Vorzugsweise handelt es sich bei den aromatischen Dicarbonsäuren um Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure, 5-Hydroxyisophthalsäure, 4-Hydroxyisophthalsäure, 2-Hydroxyterephthalsäure, 5-Aminoisophthalsäure, 5-N,N-Dimethylaminoisophthalsäure, 5-N,N-Diethylaminoisophthalsäure, 2,5-Dihydroxyterephthalsäure, 2,6-Dihydroxyisophthalsäure, 4,6-Dihydroxyisophthalsäure, 2,3-Dihydroxyphthalsäure, 2,4-Dihydroxyphthalsäure, 3,4-Dihydroxyphthalsäure, 3-Fluorophthalsäure, 5-Fluorophthalsäure, 2-Fluoroterphthalsäure, Tetrafluorophthalsäure, Tetrafluoroisophthalsäure, Tetrafluoroterphthalsäure, 1,4-Naphthalindicarbonsäure, 1,5-Naphthalindicarbonsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, 2,7-Naphthalindicarbonsäure, Diphensäure, 1,8-dihydroxynaphthalin-3,6-dicarbonsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure, Benzophenon-4,4'-dicarbonsäure, Diphenylsulfon-4,4'-dicarbonsäure, Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure, 4-Trifluoromethylphthalsäure, 2,2-Bis(4-carboxyphenyl)hexafluoropropan, 4,4'-Stilbendicarbonsäure, 4-

Carboxyzimtsäure, bzw. deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester, oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride. Bei den aromatischen Tri-, tetracarbonsäuren bzw. deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride handelt es sich bevorzugt um 1,3,5-Benzol-tricarbonsäure (Trimesic acid), 1,2,4-Benzol-tricarbonsäure (Trimellitic acid), (2-Carboxyphenyl)iminodifluorsäure, 3,5,3'-Biphenyltricarbonsäure, 3,5,4'-Biphenyltricarbonsäure.

Bei den aromatischen Tetracarbonsäuren bzw. deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride handelt es sich bevorzugt um 3,5,3',5'-biphenyltetracarboxylic acid, 1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäure, Benzophenontetracarbonsäure, 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäure, 2,2',3,3'-Biphenyltetracarbonsäure, 1,2,5,6-Naphthalintetracarbonsäure, 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäure.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten heteroaromatischen Carbonsäuren handelt es sich um heteroaromatischen Di-carbonsäuren und Tri-carbonsäuren und Tetra-carbonsäuren bzw. deren Estern oder deren Anhydride. Als Heteroaromatische Carbonsäuren werden aromatische Systeme verstanden welche mindestens ein Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel oder Phosphoratom im Aromaten enthalten.

Vorzugsweise handelt es sich um Pyridin-2,5-dicarbonsäure, Pyridin-3,5-dicarbonsäure, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, Pyridin-2,4-dicarbonsäure, 4-Phenyl-2,5-pyridindicarbonsäure, 3,5-Pyrazolidicarbonsäure, 2,6-Pyrimidindicarbonsäure, 2,5-Pyrazindicarbonsäure, 2,4,6-Pyridintricarbonsäure, Benzimidazol-5,6-dicarbonsäure. Sowie deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester, oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride.

Der Gehalt an Tri-carbonsäure bzw. Tetracarbonsäuren (bezogen auf eingesetzte Dicarbonsäure) beträgt zwischen 0 und 30 Mol-%, vorzugsweise 0,1 und 20 Mol %, insbesondere 0,5 und 10 Mol-%.

Bevorzugt werden in Schritt A) Mischungen von mindestens 2 verschiedenen aromatischen Carbonsäuren eingesetzt. Besonders bevorzugt werden Mischungen eingesetzt, die neben aromatischen Carbonsäuren auch heteroaromatische Carbonsäuren enthalten. Das Mischungsverhältnis von aromatischen Carbonsäuren

zu heteroaromatischen Carbonsäuren beträgt zwischen 1:99 und 99:1, vorzugsweise 1:50 bis 50:1.

Bei diesem Mischungen handelt es sich insbesondere um Mischungen von N-heteroaromatischen Di-carbonsäuren und aromatischen Dicarbonsäuren. Nicht limitierende Beispiele dafür sind Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure, 2,5-Dihydroxyterephthalsäure, 2,6-Dihydroxyisophthalsäure, 4,6-Dihydroxyisophthalsäure, 2,3-Dihydroxyphthalsäure, 2,4-Dihydroxyphthalsäure, 3,4-Dihydroxyphthalsäure, 1,4-Naphthalindicarbonsäure, 1,5-Naphthalindicarbonsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, 2,7-Naphthalindicarbonsäure, Diphensäure, 1,8-dihydroxynaphthalin-3,6-dicarbonsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure, Benzophenon-4,4'-dicarbonsäure, Diphenylsulfon-4,4'-dicarbonsäure, Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure, 4-Trifluoromethylphthalsäure, Pyridin-2,5-dicarbonsäure, Pyridin-3,5-dicarbonsäure, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, Pyridin-2,4-dicarbonsäure, 4-Phenyl-2,5-pyridindicarbonsäure, 3,5-Pyrazolidicarbonsäure, 2,6-Pyrimidindicarbonsäure, 2,5-Pyrazindicarbonsäure.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten aromatischen und heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren handelt es sich bevorzugt um Diaminbenzoesäure und deren Mono und Dihydrochloridderivate.

Bei der in Schritt A) verwendeten Polyphosphorsäure handelt es sich um handelsübliche Polyphosphorsäuren wie diese beispielsweise von Riedel-de Haen erhältlich sind. Die Polyphosphorsäuren $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$ ($n > 1$) besitzen üblicherweise einen Gehalt berechnet als P_2O_5 (acidimetrisch) von mindestens 83%. Anstelle einer Lösung der Monomeren kann auch eine Dispersion/Suspension erzeugt werden.

Die in Schritt A) erzeugte Mischung weist ein Gewichtsverhältnis Polyphosphorsäure zu Summe aller Monomeren von 1:10000 bis 10000:1, vorzugsweise 1:1000 bis 1000:1, insbesondere 1:100 bis 100:1, auf.

Bei dem in Schritt A) verwendeten Sulfonierungsmittel kann i) konzentrierte Schwefelsäure (>95%), ii) Chlorsulfonsäure, iii) ein Komplex aus SO_3 mit einer Lewis Base oder anderen organischen Bestandteilen, iv) ein Acyl oder Alkylsulfat, v) eine organische Sulfonsäure oder vi) Mischungen von i bis v verwendet werden.

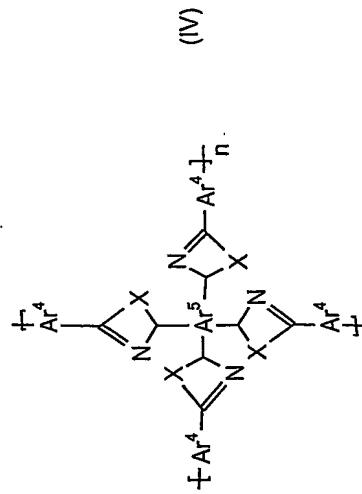
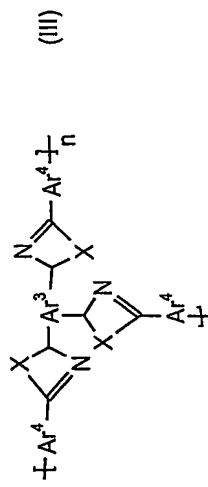
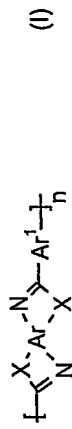
Die Menge des eingesetzten Sulfonierungsmittels beträgt das 20-fache des Gewichtsprozent bezogen auf die Polyphosphorsäure, bevorzugt 2 bis 15 Gew.% und ganz besonders bevorzugt 5-10 Gew.%.

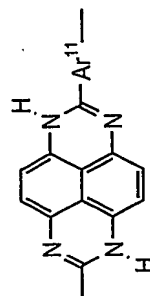
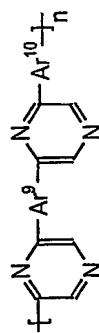
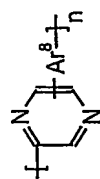
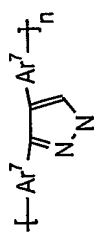
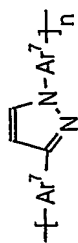
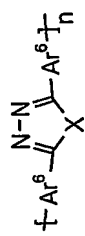
Die Schichtbildung gemäß Schritt B) erfolgt mittels an sich bekannter Maßnahmen (Gießen, Sprühen, Rakeln) die aus dem Stand der Technik zur Polymerfilm-Herstellung bekannt sind. Als Träger sind alle unter den Bedingungen als inert zu bezeichnenden Träger geeignet. Zur Einstellung der Viskosität kann die Lösung gegebenenfalls mit Phosphorsäure (konz. Phosphorsäure, 85%) versetzt werden. Hierdurch kann die Viskosität auf den gewünschten Wert eingestellt und die Bildung der Membran erleichtert werden.

Die gemäß Schritt B) erzeugte Schicht hat eine Dicke zwischen 20 und 4000 μm , vorzugsweise zwischen 30 und 1500 μm , insbesondere zwischen 50 und 500 μm .

Das in Schritt C) gebildete Polymere auf Basis von Polyazol enthält wiederkehrende Azoleinheiten der allgemeinen Formel (I) und/oder (II) und/oder (III) und/oder (IV) und/oder (V) und/oder (VI) und/oder (VII) und/oder (VIII) und/oder (IX) und/oder (X) und/oder (XI) und/oder (XII) und/oder (XIII) und/oder (XIV) und/oder (XV) und/oder (XVI) und/oder (XVII) und/oder (XVIII) und/oder (XIX) und/oder (XX) und/oder (XXI) und/oder (XXII)

20





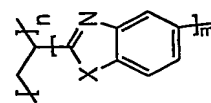
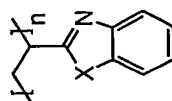
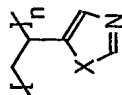
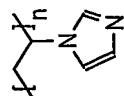
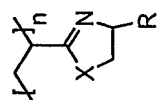
(V)

(VI)

(VII)

(IX)

(X)



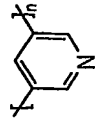
(XI)

(XII)

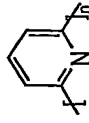
(XIII)

(XIV)

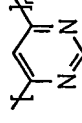
(XV)



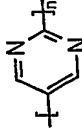
(XVI)



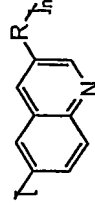
(XVII)



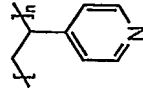
(XVIII)



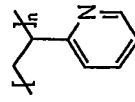
(XIX)



(XX)



(XXI)



(XXII)

worin

Ar gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

5 Ar¹ gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar² gleich oder verschieden sind und für eine zwei oder dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

10 Ar³ gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar⁴ gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar⁵ gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

15 Ar⁶ gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar⁷ gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

20 Ar⁸ gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar⁹ gleich oder verschieden sind und für eine zwei- oder drei- oder vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar¹⁰ gleich oder verschieden sind und für eine zwei- oder dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

25 Ar¹¹ gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

X gleich oder verschieden ist und für Sauerstoff, Schwefel oder eine Aminogruppe, die ein Wasserstoffatom, eine 1-20 Kohlenstoffatome

30 aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte

R Alkyl- oder Alkoxygruppe, oder eine Arylgruppe als weiteren Rest trägt

R gleich oder verschieden für Wasserstoff, eine Alkylgruppe und eine aromatische Gruppe steht und

n, m eine ganze Zahl größer gleich 10, bevorzugt größer gleich 100, ist, und weist einen Gehalt an Schwefel von 2 bis 20 Gew% (bestimmt mittel

35

Elementaranalyse), insbesondere von 4 bis 10 Gew%, auf.

Bevorzugte aromatische oder heteroaromatische Gruppen leiten sich von Benzol, Naphthalin, Biphenyl, Diphenylether, Diphenylmethan, Diphenyldimethylmethan, Bisphenon, Diphenylsulfon, Chinolin, Pyridin, Bipyridin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, Triazin, Tetrazin, Pyrol, Pyrazol, Anthracen, Benzopyrrol, Benzotriazol, Benzooxathiadiazol, Benzooxadiazol, Benzopyridin, Benzopyrazin, Benzopyrazidin, Benzopyrimidin, Benzopyrazin, Benzotriazin, Indolizin, Chinolizin, Pyridopyridin, Imidazopyrimidin, Pyrazinopyrimidin, Carbazol, Acridin, Phenazin, Benzochinolin, Phenoxazin, Phenothiazin, Acridizin, Benzoptertidin, Phenanthrolin und Phenanthren, die gegebenenfalls auch substituiert sein können, ab.

Dabei ist das Substitutionsmuster von Ar^1 , Ar^4 , Ar^6 , Ar^7 , Ar^8 , Ar^9 , Ar^{10} , Ar^{11} beliebig, im Falle vom Phenylen beispielsweise kann Ar^1 , Ar^4 , Ar^6 , Ar^7 , Ar^8 , Ar^9 , Ar^{10} , Ar^{11} ortho-, meta- und para-Phenylen sein. Besonders bevorzugte Gruppen leiten sich von Benzol und Biphenylen, die gegebenenfalls auch substituiert sein können, ab.

Bevorzugte Alkylgruppen sind kurzketige Alkylgruppen mit 1 bis 4

Kohlenstoffatomen, wie z. B. Methyl-, Ethyl-, n- oder i-Propyl- und t-Butyl-Gruppen.

Bevorzugte aromatische Gruppen sind Phenyl- oder Naphthyl-Gruppen. Die Alkylgruppen und die aromatischen Gruppen können substituiert sein.

Bevorzugte Substituenten sind Halogenatome wie z. B. Fluor, Aminogruppen, Hydroxygruppen oder kurzketige Alkylgruppen wie z. B. Methyl- oder Ethylgruppen.

Bevorzugt sind Polyazole mit wiederkehrenden Einheiten der Formel (I) bei denen die Reste X innerhalb einer wiederkehrenden Einheit gleich sind.

Die Polyazole können grundsätzlich auch unterschiedliche wiederkehrende Einheiten aufweisen, die sich beispielsweise in ihrem Rest X unterscheiden. Vorzugsweise jedoch weist es nur gleiche Reste X in einer wiederkehrenden Einheit auf.

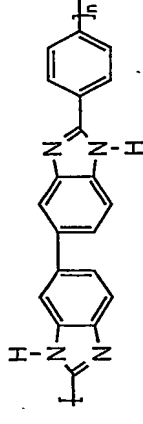
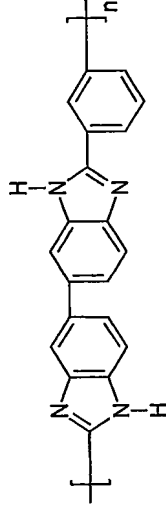
Weitere bevorzugte Polyazol-Polymere sind Polyimidazole, Polybenzthiazole, Polybenzoxazole, Polyoxadiazole, Polyquinoxalines, Polythiadiazole Poly(pyridine), Poly(pyrimidine), und Poly(tetrazapyrene).

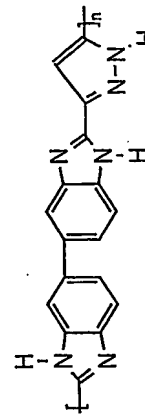
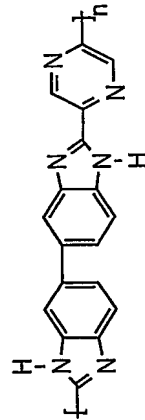
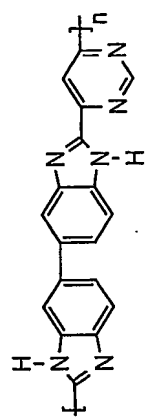
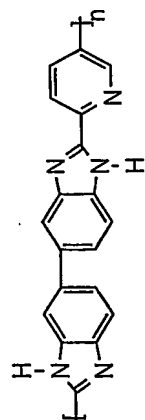
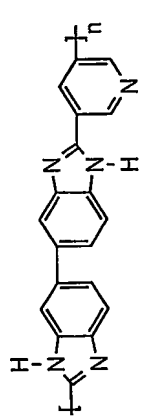
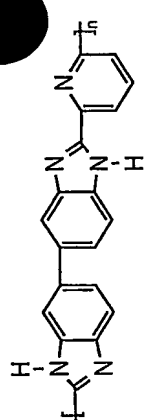
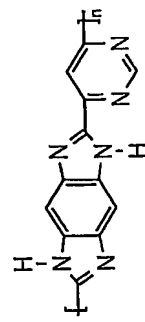
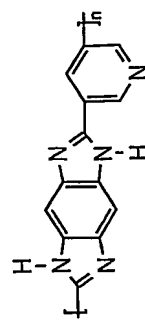
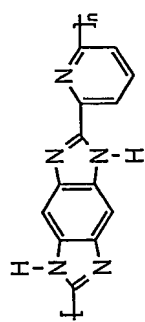
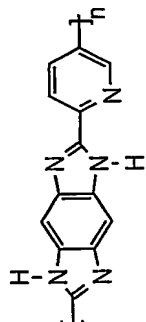
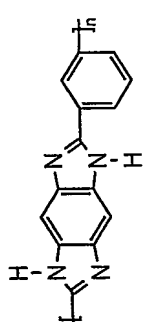
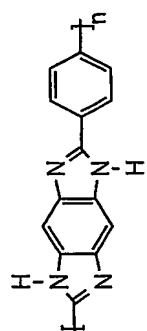
In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Polymer enthaltend wiederkehrende Azoleinheiten ein Copolymer oder ein Blend, das mindestens zwei Einheiten der Formel (I) bis (XXII) enthält, die sich voneinander unterscheiden. Die Polymere können als Blockcopolymere (Diblock, Triblock), statistische Copolymere, periodische Copolymere und/oder alternierende Polymere vorliegen.

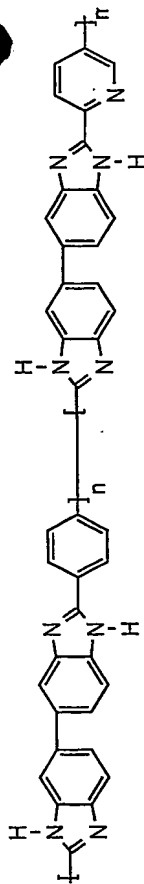
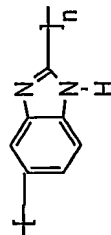
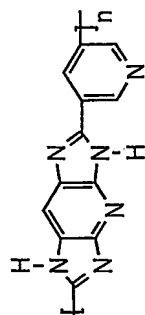
In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Polymer enthaltend wiederkehrende Azoleinheiten ein Polyazol, das nur Einheiten der Formel (I) und/oder (II) enthält.

Die Anzahl der wiederkehrende Azoleinheiten im Polymer ist vorzugsweise eine ganze Zahl größer gleich 10. Besonders bevorzugte Polymere enthalten mindestens 100 wiederkehrende Azoleinheiten.

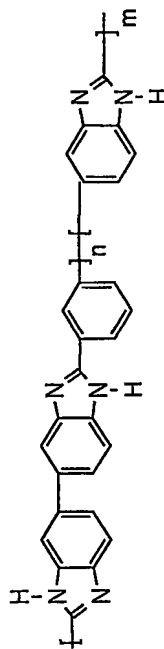
Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Polymere enthaltend wiederkehrenden Benzimidazoleinheiten bevorzugt. Einige Beispiele der äußerst zweckmäßigen Polymere enthaltend wiederkehrende Benzimidazoleinheiten werden durch die nachfolgende Formeln wiedergegeben:







5



wobei n und m eine ganze Zahl größer gleich 10, vorzugsweise größer gleich 100 ist.

10

Die mittel des beschriebenen Verfahrens erhaltlichen Polyazole, insbesondere jedoch die Polybenzimidazole zeichnen sich durch ein hohes Molekulargewicht aus. Gemessen als Intrinsische Viskosität beträgt diese mindestens 1,4 dl/g und liegt somit deutlich über dem von handelsüblichem Polybenzimidazol ($IV < 1,1$ dl/g).

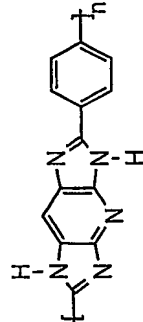
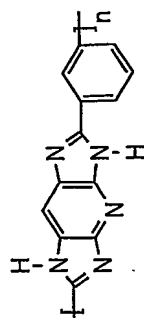
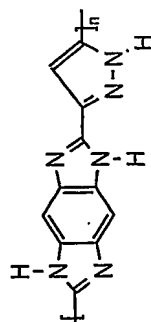
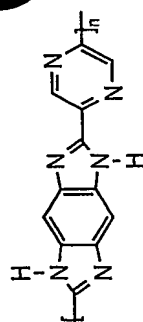
15

Insofern die Mischung gemäß Schritt A) auch Tricarbonsäuren bzw. Tetracarbonsäure enthält wird hierdurch eine Verzweigung/ Vernetzung des gebildeten Polymeren erzielt. Diese trägt zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaft bei.

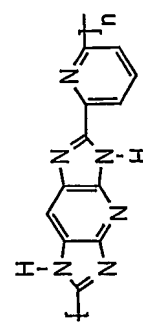
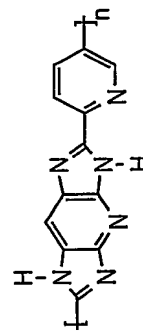
Behandlung der gemäß Schritt C) erzeugten Polymerschicht in Gegenwart von

Feuchtigkeit bei Temperaturen und für eine Dauer ausreichend bis die Schicht eine ausreichende Festigkeit für den Einsatz in Brennstoffzellen besitzt. Die Behandlung

20



5



10

kann soweit erfolgen, daß die Membran selbsttragend ist, so ohne Beschädigung vom Träger abgelöst werden kann.

In einer Variante des Verfahrens kann durch Erwärmen der Mischung aus Schritt A) auf Temperaturen von bis zu 350°C, vorzugsweise bis zu 280°C, bereits die Bildung von Oligomeren und/oder Polymeren bewirkt werden. In Abhängigkeit von der gewählten Temperatur und Dauer, kann anschließend auf die Erwärmung in Schritt C) teilweise oder gänzlich verzichtet werden. Auch diese Variante ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

10

Es hat sich weiterhin gezeigt, daß bei Verwendung von aromatischen Dicarbonsäuren (oder heteroaromatischen Dicarbonsäure) wie Isophthalsäure, Terephthalsäure, 2,5-Dihydroxyterephthalsäure, 4,6-Dihydroxyisophthalsäure, 2,6-Dihydroxyisophthalsäure, Diphensäure, 1,8-Dihydroxynaphthalin-3,6-Dicarbonsäure, Diphenylether-4,4'-Dicarbonsäure, Benzophenon-4,4'-dicarbonsäure, Diphenylsulfon-4,4'-dicarbonsäure, Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure, 4-Trifluoromethylphthalsäure, Pyridin-2,5-dicarbonsäure, Pyridin-3,5-dicarbonsäure, 4-Phenyl-2,5-pyridindicarbonsäure, 3,5-Pyridin-2,4-dicarbonsäure, 4-Phenyl-2,5-pyridindicarbonsäure, 2,6-Pyrazindicarbonsäure, 2,6-Pyrimidindicarbonsäure, 2,5-Pyrazindicarbonsäure, die Temperatur in Schritt C) - oder falls die Bildung von Oligomeren und/oder Polymeren bereits in Schritt A) gewünscht wird - im Bereich von bis zu 300°C, vorzugsweise zwischen 100°C und 250°C, günstig ist.

20

Die Behandlung der Membran in Schritt D) erfolgt bei Temperaturen oberhalb 0°C und kleiner 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 10°C und 120°C, insbesondere zwischen Raumtemperatur (20°C) und 90°C, in Gegenwart von Feuchtigkeit bzw. Wasser und/oder Wasserdampf. Die Behandlung erfolgt vorzugsweise unter Normaldruck, kann aber auch unter Einwirkung von Druck erfolgen. Wesentlich ist, daß die Behandlung in Gegenwart von ausreichender Feuchtigkeit geschieht, wodurch die anwesende Polyphosphorsäure durch partielle Hydrolyse unter Ausbildung niedermolekularer Polyphosphorsäure und/oder Phosphorsäure zur Verfestigung der Membran beiträgt.

30

Die partielle Hydrolyse der Polyphosphorsäure in Schritt D) führt zu einer Verfestigung der Membran und zu einer Abnahme der Schichtdicke und Ausbildung einer Membran mit einer Dicke zwischen 15 und 3000 µm, vorzugsweise zwischen 20 und 2000 µm, insbesondere zwischen 20 und 1500 µm, die selbsttragend ist. Die in der Polyphosphorsäureschicht gemäß Schritt B) vorliegenden intra- und intermolekularen Strukturen führen in Schritt C) zu einer geordneten Membranbildung, welche für die besonderen Eigenschaften der gebildeten Membran verantwortlich zeichnet.

5

Die obere Temperaturgrenze der Behandlung gemäß Schritt D) beträgt in der Regel 150°C. Bei extrem kurzer Einwirkung von Feuchtigkeit, beispielsweise von überhitztem Dampf kann dieser Dampf auch heißer als 150°C sein. Wesentlich für die Temperaturobergrenze ist die Dauer der Behandlung.

10

Die partielle Hydrolyse (Schritt D) kann auch in Klimakammern erfolgen bei der unter definierter Feuchtigkeitseinwirkung die Hydrolyse gezielt gesteuert werden kann. Hierbei kann die Feuchtigkeit durch die Temperatur bzw. Sättigung der kontaktierenden Umgebung beispielsweise Gase wie Luft, Stickstoff, Kohlendioxid oder andere geeignete Gase, oder Wasserdampf gezielt eingestellt werden. Die Behandlungsdauer ist abhängig von den vorstehend gewählten Parametern.

20

Weiterhin ist die Behandlungsdauer von der Dicke der Membran abhängig.

In der Regel beträgt die Behandlungsdauer zwischen wenigen Sekunden bis Minuten, beispielsweise unter Einwirkung von überhitztem Wasserdampf, oder bis hin zu ganzen Tagen, beispielsweise an der Luft bei Raumtemperatur und geringer relativer Luftfeuchtigkeit. Bevorzugt beträgt die Behandlungsdauer zwischen 10 Sekunden und 300 Stunden, insbesondere 1 Minute bis 200 Stunden.

25

Wird die partielle Hydrolyse bei Raumtemperatur (20°C) mit Umgebungsluft einer relativen Luftfeuchtigkeit von 40-80% durchgeführt beträgt die Behandlungsdauer zwischen 1 und 200 Stunden.

30

Die Behandlung mit Wasser gemäss Schritt D) kann auch so erfolgen, dass die Phosphorsäure vollständig aus der Membran entfernt wird.

Die gemäß Schritt D) erhaltene Membran kann selbsttragend ausgebildet werden, d.h. sie kann vom Träger ohne Beschädigung gelöst und anschließend gegebenenfalls direkt weiterverarbeitet werden.

Über den Grad der Hydrolyse, d.h. die Dauer, Temperatur und Umgebungfeuchtigkeit, ist die Konzentration an Phosphorsäure und damit die Leitfähigkeit der erfindungsgemäßen Polymermembran einstellbar. Erfindungsgemäß wird die Konzentration der Phosphorsäure als Mol Säure pro Mol Wiederholungseinheit des Polymers angegeben. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist eine Konzentration (Mol Phosphorsäure bezogen auf eine Wiederholungseinheit der Formel (III), d.h. Polybenzimidazol) zwischen 10 und 25, insbesondere zwischen 12 und 20, bevorzugt. Derartig hohe Dotierungsgrade (Konzentrationen) sind durch Dotieren von Polyazolen mit kommerziell erhältlicher ortho-Phosphorsäure nur sehr schwierig bzw. gar nicht zugänglich.

Im Anschluß an die Behandlung gemäß Schritt D) kann die Membran durch Einwirken von Hitze in Gegenwart von Luftsauerstoff an der Oberfläche noch vernetzt werden. Diese Härtung der Membranoberfläche verbessert die Eigenschaften der Membran zusätzlich.

Die Vernetzung kann auch durch Einwirken von IR bzw. NIR (IR = InfraRot, d. h. Licht mit einer Wellenlänge von mehr als 700 nm; NIR = Nahes IR, d. h. Licht mit einer Wellenlänge im Bereich von ca. 700 bis 2000 nm bzw. einer Energie im Bereich von ca. 0.6 bis 1.75 eV) erfolgen. Eine weitere Methode ist die Bestrahlung mit β -Strahlen. Die Strahlungsdosis beträgt hierbei zwischen 5 und 200 kGy.

Die erfindungsgemäße Polymermembran weist verbesserte Materialeigenschaften gegenüber den bisher bekannten dotierten Polymermembranen auf. Insbesondere zeigen sie im Vergleich mit bekannten dotierten Polymermembranen bessere Leistungen. Diese begründet sich insbesondere durch eine verbesserte Protonenleitfähigkeit bei Temperaturen unterhalb und oberhalb 100°C ohne eine Membranbefeuchtung. Die spezifische Leitfähigkeit beträgt sowohl bei

Raumtemperatur als auch bei 120°C mindestens 0,06 S/cm, vorzugsweise mindestens 0,08 S/cm, insbesondere mindestens 0,09 S/cm.

Zur weiteren Verbesserung der anwendungstechnischen Eigenschaften können der Membran zusätzlich noch Füllstoffe, insbesondere protonenleitende Füllstoffe, sowie zusätzliche Säuren zugesetzt werden. Die Zugabe kann entweder bei Schritt A erfolgen oder nach der Polymerisation

Nicht limitierende Beispiele für Protonenleitende Füllstoffe sind

Sulfate wie: CsHSO_4 , $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, LiHSO_4 , NaHSO_4 , KHSO_4 ,

RbSO_4 , $\text{LiN}_2\text{H}_5\text{SO}_4$, NH_4HSO_4 ,

Phosphate wie $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$, $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$, $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{UO}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_3\text{UO}_2\text{PO}_4$,

$\text{Ce}(\text{HPO}_4)_2$, $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2$, KH_2PO_4 , $\text{NaH}_2\text{P}_2\text{O}_4$, LiH_2PO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$,

CsH_2PO_4 , CaH_2PO_4 , MgH_2PO_4 , HSbP_2O_6 , $\text{HSb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$, $\text{H}_5\text{Sb}_5\text{P}_2\text{O}_{20}$,

Polysäure wie $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=21-29$), $\text{H}_3\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=21-29$), H_xWO_3 ,

HSbWO_6 , $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_2\text{Sb}_4\text{O}_{11}$, HTaWO_6 , HfNbO_3 , HTiNbO_5 ,

HTiTaO_5 , HSbTeO_6 , $\text{H}_5\text{Ti}_4\text{O}_9$, HSbO_3 , H_2MoO_4

Selenite und Arsenide wie $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$, UO_2AsO_4 , $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$, KH_2AsO_4 ,

$\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$, $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$,

Oxide wie Al_2O_3 , Sb_2O_5 , ThO_2 , SnO_2 , ZrO_2 , MoO_3

Silikate wie Zeolithe, Zeolithe(NH_4^+), Schichtsilikate, Gerüstsilikate, H-Natrolite,

H-Mordenite, NH_4 -Analcine, NH_4 -Sodalite, NH_4 -Gallate, H-

Montmorillonite

Säuren wie HClO_4 , SbF_5

Füllstoffe wie Carbid, insbesondere SiC, Si_3N_4 , Fasern, insbesondere Glasfasern, Glaspulvern und/oder Polymerfasern, bevorzugt auf Basis von Polyazolen.

Als weiteres kann diese Membran auch perfluorierte Sulfonsäure Additive (0,1-20 wt%, bevorzugt 0,2-15 wt%, ganz bevorzugt 0,2-10 wt%) enthalten. Diese Additive führen zur Leistungsverbesserung, in der Nähe der Kathode zur Erhöhung der Sauerstofflöslichkeit und Sauerstoffdiffusion und zur Verringerung der Adsorption von Phosphorsäure und Phosphat zu Platin. (Electrolyte additives for phosphoric acid fuel cells. Gang, Xiao; Hjuler, H. A.; Olsen, C.; Berg, R. W.; Bjerrum, N. J.. Chem. Dep.

A, Tech. Univ. Denmark, Lyngby, Den. J. Electrochem. Soc. 133(93), 140(4), 896-902 und Perfluorsulfonimide as an additive in phosphoric acid fuel cell.
 Razaq, M.; Razaq, A.; Yeager, E.; DesMarteau, Darryl D.; Singh, S. Case Cent. Electrochem. Sci., Case West. Reserve Univ., Cleveland, OH, USA. J. Electrochem. Soc. (1989), 136(2), 385-90.)

Nicht limitierende Beispiele für persulfonierte Additive sind:

Trifluormethansulfonsäure, Kaliumtrifluormethansulfonat,
 Natriumtrifluormethansulfonat, Lithiumtrifluormethansulfonat,
 Ammoniumtrifluormethansulfonat, Kaliumperfluorohexansulfonat,
 Natriumperfluorohexansulfonat, Lithiumperfluorohexansulfonat,
 Ammoniumperfluorohexansulfonat, Perfluorohexansulfonsäure,
 Kaliumnonafluorbutansulfonat, Natriumnonafluorbutansulfonat,
 Lithiumnonafluorbutansulfonat, Ammoniumnonafluorbutansulfonat,
 Cäsiumnonafluorbutansulfonat, Triethylammoniumperfluorohexansulfonat,
 Perfluorsulfonimide und Nafion.

Als weiteres kann die Membran auch als Additive enthalten, die die im Betrieb bei der Sauerstoffreduktion erzeugten Peroxidradikale abfangen (primäre Antioxidanzien) oder zerstören (sekundäre Antioxidanzien) und dadurch wie in JP2001118591 A2 beschrieben Lebensdauer und Stabilität der Membran und Membranelektrodeneneinheit verbessern. Die Funktionsweise und molekularen Strukturen solcher Additive sind in F. Gugumus in Plastics Additives, Hanser Verlag, 1990; N.S. Allen, M. Edge Fundamentals of Polymer Degradation and Stability, Elsevier, 1992; oder H. Zweifel, Stabilization of Polymeric Materials, Springer, 1998 beschrieben.

Nicht limitierende Beispiele für solche Additive sind:

Bis(trifluormethyl)nitroxid, 2,2-Diphenyl-1-pikrinyldiazyl, Phenole, Alkylphenole, sterisch gehinderte Alkylphenole wie zum Beispiel Irganox, aromatische Amine, sterisch gehinderte Amine wie zum Beispiel Chimassorb; sterisch gehinderte Hydroxylamine, sterisch gehinderte Alkylamine, sterisch gehinderte Hydroxylamine, sterisch gehinderte Hydroxylaminether, Phosphite wie zum Beispiel Irgafos, Nitrosobenzol, Methyl-2-nitroso-propan, Benzophenon, Benzaldehyd-tert.-butylnitron, Cysteamin, Melanine, Bleioxide, Manganoxide, Nickeloxide, Cobaltoxide.

Zu möglichkeit, dasatzgebieten der erfindungsgemäßen, dotierten Polymermembranen gehören unter anderem die Verwendung in Brennstoffzellen, bei der Elektrolyse, in Kondensatoren und in Batteriesystemen. Aufgrund ihres Eigenschaftsprofils werden die dotierten Polymermembranen vorzugsweise in Brennstoffzellen verwendet.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch eine Membran-Elektroden-Einheit, die mindestens eine erfindungsgemäße Polymermembran aufweist. Für weitere Informationen über Membran-Elektroden-Einheiten wird auf die Fachliteratur, insbesondere auf die Patente US-A-4,191,618, US-A-4,212,714 und US-A-4,333,805 verwiesen. Die in den vorstehend genannten Literaturstellen [US-A-4,191,618, US-A-4,212,714 und US-A-4,333,805] enthaltene Offenbarung hinsichtlich des Aufbaues und der Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten, sowie der zu wählenden Elektroden, Gasdiffusionslagen und Katalysatoren ist auch Bestandteil der Beschreibung.

In einer Variante der vorliegenden Erfindung kann die Membranbildung anstelle auf einem Träger auch direkt auf der Elektrode erfolgen. Die Behandlung gemäß Schritt D) kann hierdurch entsprechend verkürzt werden, da die Membran nicht mehr selbsttragend sein muß. Auch eine solche Membran bzw. beschichtete Elektrode ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Die Polymerisation/Bildung der Oligomere kann auch im Schritt A) erfolgen und die Lösung auf die Elektrode gerakelt werden. Dann kann auf Schritt C) teilweise oder ganz verzichtet werden.

Die vorstehend beschriebenen Varianten und bevorzugten Ausführungsformen sind auch für diesen Gegenstand gültig, so daß an dieser Stelle auf deren Wiederholung verzichtet wird.

Die Beschichtung hat nach Schritt D) eine Dicke zwischen 2 und 3000 µm, vorzugsweise zwischen 3 und 2000 µm, insbesondere zwischen 5 und 1500 µm hat.

Eine derartig beschichtete Elektrode kann in einer Membran in der Einheit, die gegebenenfalls mindestens eine erfindungsgemäße Polymermembran aufweist, eingebaut werden.

Allgemeine Messmethoden:

Messmethode für IEC

Die Leitfähigkeit der Membran hängt stark vom Gehalt an Säuregruppen ausgedrückt durch die sog. Ionenaustauschkapazität (IEC) ab. Zur Messung der

Ionenaustauschkapazität wird eine Probe mit einem Durchmesser von 3 cm ausgestanzt und in ein mit 100 ml Wasser gefülltes Becherglas gegeben. Die freigesetzte Säure wird mit 0,1 M NaOH titriert. Anschließend wird die Probe entnommen, überschüssiges Wasser abgetupft und die Probe bei 160°C während 4h getrocknet. Dann bestimmt man das Trockengewicht, m_0 , gravimetrisch mit einer Genauigkeit von 0,1 mg. Die Ionenaustauschkapazität wird dann aus dem Verbrauch der 0,1M NaOH bis zum ersten Titrationsendpunkt, V_1 in ml, und dem Trockengewicht, m_0 in mg, gemäss folgender Formel berechnet:

$$IEC = V_1 \cdot 300 / m_0$$

Messmethode für spezifische Leitfähigkeit

Die spezifische Leitfähigkeit wird mittels Impedanzspektroskopie in einer 4-Pol-Anordnung im potentiostatischen Modus und unter Verwendung von Platinelektroden (Draht, 0,25 mm Durchmesser) gemessen. Der Abstand zwischen den stromabnehmenden Elektroden beträgt 2 cm. Das erhaltene Spektrum wird mit

einem einfachen Modell bestehend aus einer parallelen Anordnung eines ohm'schen Widerstandes und eines Kapazitors ausgewertet. Der Probenquerschnitt der phosphorsäuredotierten Membran wird unmittelbar vor der Probenmontage gemessen. Zur Messung der Temperaturabhängigkeit wird die Messzelle in einem Ofen auf die gewünschte Temperatur gebracht und über eine in unmittelbarer Probennähe positioniertes Pt-100 Thermoelement geregelt. Nach Erreichen der Temperatur wird die Probe vor dem Start der Messung 10 Minuten auf dieser Temperatur gehalten

Beispiele

Vorratslösung für die Herstellung von in situ sulfonierten PBI-Membranen

Zu einer Mischung aus 26,948 g Isophthalsäure und 34,74 g 3,3',4,4'-Tetraaminobiphenyl in 1,5 l Kolben, welcher mit Stickstoffeinfuhr und -ausfuhr und einem mechanischen Rührer ausgestattet ist, wurde 938,6 g Polyphosphorsäure ($83,4 \pm 0,5\%$ P_2O_5) zugegeben. Diese Mischung wurde bei 120°C 2 h bei 150°C 3h und bei 180°C 2h lang erhöht. Dann wurde die Reaktionslösung bei 220°C erhöht und 14 h lang gerührt. Die resultierende 5%-ige PBI-Lösung in PPA wurde auf die RT abgekühlt und wurde für die Herstellung folgenden sulfonierten PBI-Membranen verwendet

Ein kleiner Teil der Lösung wurde mit Wasser ausgefallen. Das ausgefallene Harz wurde filtriert, dreimal mit H_2O gewaschen, mit Ammoniumhydroxid neutralisiert, dann mit H_2O gewaschen und bei 100°C 16h lang bei 0,001 bar getrocknet. Aus einer 0,4 %-ige PBI-Lösung in 100 ml 96%-igen H_2SO_4 wurde für die inhärente Viskosität η_{inh} : 1,52 dL/g erhalten.

Probe 1: (PPA/1sPBI-Membran)

Zu einer 100 g der oben beschriebenen 5%-igen PBI-Vorratslösung in 113,6% PPA wurde 22,34 g 85%-ige Phosphorsäure und 1,66 g 96%-ige Schwefelsäure bei 220°C innerhalb 30 Min. gegeben. Die Lösung wurde für weitere 4 h bei 220°C gerührt. Die resultierende sulfonierte PBI-Lösung in PPA wurde bei 220°C mit einem vorgeheizten Rakelgerät (381µm) auf einer Glasplatte gerakelt. Eine transparente Membran wurde erhalten. Die Membran wurde dann 1d lang bei RT stehengelassen, damit eine selbsttragende Membran entstand.

Probe 2: (PPA/2sPBI-Membran)

Zu einer 100 g der oben beschriebenen 5%-igen PBI-Vorratslösung in 113,6% PPA wurde 17,24 g 85%-ige Phosphorsäure und 3,314 g 96%-ige Schwefelsäure bei 220°C innerhalb 30 Min. gegeben. Die Lösung wurde für weitere 4 h bei 220°C gerührt. Die resultierende sulfonierte PBI-Lösung in PPA wurde bei 220°C mit einem vorgeheizten Rakelgerät (381µm) auf einer Glasplatte gerakelt. Eine transparente Membran wurde erhalten. Die Membran wurde dann 1d bei RT stehengelassen.

Probe 3: (PPA/3sPBI-Membran)

Zu einer 100 g der oben beschriebenen 5%-igen PBI-Vorratslösung in 113,6% PPA wurde 24,76 g 85%-ige Phosphorsäure und 4,97 g 96%-ige Schwefelsäure bei 220°C innerhalb 30 Min. gegeben. Die Lösung wurde für weitere 4 h bei 220°C gerührt. Die resultierende sulfonierte PBI-Lösung in PPA wurde bei 220°C mit einem vorgeheizten Rakelgerät (381 µm) auf einer Glasplatte gerakelt. Eine transparente Membran wurde erhalten. Die Membran wurde dann 1d bei RT stehengelassen.

Probe 4: (PPA/4sPBI-Membran)

Zu einer 100 g 5%-igen oben beschriebenen Vorrats-PBI-Lösung in 113,6% PPA wurde 38,89 g 85%-ige Phosphorsäure und 6,6288 g 96%-ige Schwefelsäure bei 220°C innerhalb 30 Min. gegeben. Die Lösung wurde für weitere 4 h bei 220°C gerührt. Die resultierende sulfonierte PBI-Lösung in 105,1%-ige PPA wurde bei 220°C mit einem vorgeheizten Rakelgerät (381 µm) auf einer Glasplatte gerakelt. Eine transparente Membran wurde erhalten. Die Membran wurde 1d lang bei RT stehengelassen.

Probe 5: (PPA/6sPBI-Membran)

Zu einer 100 g der oben beschriebenen 5%-igen PBI-Vorratslösung in 113,6% PPA wurde 41,22 g 85%-ige Phosphorsäure, 19,333 g 115%-ige Polyphosphorsäure und 9,943 g 96%-ige Schwefelsäure bei 220°C innerhalb 30 Min. gegeben. Die Lösung wurde für weitere 4 h bei 220°C gerührt. Die resultierende sulfonierte PBI-Lösung in PPA wurde bei 220°C mit einem vorgeheizten Rakelgerät (381 µm) auf einer Glasplatte gerakelt. Eine transparente Membran wurde erhalten. Die Membran wurde anschließend 1d bei RT stehengelassen.

Probe	Dicke [µm]	IV [dL/g]	S-Gehalt [%]	SO ₃ H-Gehalt [%]	H ₃ PO ₄ -Gehalt	IEC [meq/g]	IEC [eq/cm ³]	bei RT σ (S/cm)	bei 120°C σ (S/cm)
1	210	1,14	4,16	14,4	14,23	138,56	2,5	0,092	0,064
2	231	1,16	6,22	21,5	15,71	153,01	3,21	0,083	0,082
3	186	1,1	8,49	29,4	20,16	198,36	3,16	0,099	0,054
4	184	1,14	8,95	30,6	19,78	192,66	3,14	0,09	0,089
5	218	1,14	9,16	31,7	23,08	224,76	3,22	0,096	0,092

- Protonenleitende Polymermembran auf Basis von sulfonierten Polyazolen erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte
 - Mischen von einem oder mehreren aromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen Carbonsäuren bzw. deren Estern, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, oder Mischen von einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren, in Polyphosphorsäure/Sulfonierungsmittel-Mischung unter Ausbildung einer Lösung und/oder Dispersion
 - Aufbringen einer Schicht unter Verwendung der Mischung gemäß Schritt A) auf einem Träger oder auf einer Elektrode,
 - Erwärmen des flächigen Gebildes/Schicht erhältlich gemäß Schritt B) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 350°C, vorzugsweise bis zu 280°C unter Ausbildung des Polyazol-Polymeren.
 - Behandlung der in Schritt C) gebildeten Membran.
- Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als aromatische Tetra-Amino-Verbindungen 3,3',4,4'-Tetraaminobiphenyl, 2,3,5,6-Tetraaminopyridin, 1,2,4,5-Tetraaminobenzol, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylsulfon, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylether, 3,3',4,4'-Tetraaminobenzophenon, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylmethan und 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenyldimethylmethan
- Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als aromatische Dicarbonsäuren Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure, 5-Hydroxyisophthalsäure, 4-Hydroxyisophthalsäure, 2-Hydroxyterephthalsäure, 5-Aminoisophthalsäure, 5-N,N-Dimethylaminoisophthalsäure, 5-N,N-Diethylaminoisophthalsäure, 2,5-Dihydroxyterephthalsäure, 2,5-Dihydroxyisophthalsäure, 2,3-Dihydroxyisophthalsäure, 2,3-Dihydroxyphthalsäure, 2,4-Dihydroxyphthalsäure, 3,4-Dihydroxyphthalsäure, 3-Fluorophthalsäure, 5-Fluoroisophthalsäure, 2-Fluoroterphthalsäure, Tetrafluorophthalsäure, Tetrafluoroisophthalsäure, Tetrafluoroterphthalsäure,

1,4-Naphthalindicarbonsäure, 1,5-Naphthalindicarbonsäure, 1,8-Naphthalindicarbonsäure, 2,7-Naphthalindicarbonsäure, Diphensäure, 1,8-dihydroxynaphthalin-3,6-dicarbonsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure, Benzophenon-4,4'-dicarbonsäure, Diphenylsulfon-4,4'-dicarbonsäure, Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure, 4-Trifluoromethylphthalsäure, 2,2-Bis(4-carboxyphenyl)hexafluoropropan, 4,4'-Stilbendicarbonsäure, 4-carboxyphenylhexafluoropropan, 4,4'-Stilbendicarbonsäure, 4-Carboxyzimtsäure, bzw. deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester, oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride eingesetzt werden.

4. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als aromatische Carbonsäure Tri-carbonsäuren, Tetracarbonsäuren bzw. deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride, vorzugsweise 1,3,5-benzene-tricarboxylic acid (trimesic acid); 1,2,4-benzene-tricarboxylic acid (trimellitic acid); (2-Carboxyphenyl)iminodisessigsäure, 3,5,3'-biphenyltricarboxylic acid; 3,5,4'-biphenyltricarboxylic acid und/oder 2,4,6-pyridinetricarboxylic acid eingesetzt werden.

5. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als aromatische Carbonsäure Tetracarbonsäuren deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride, vorzugsweise Benzol 1,2,4,5-tetracarbonsäuren; Naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäuren 3,5,3',5'-biphenyltetracarboxylic acid; Benzophenontetracarbonsäure, 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäure, 2,2',3,3'-Biphenyltetracarbonsäure, 1,2,5,6-Naphthalintetracarbonsäure, 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäure eingesetzt werden.

6. Membran gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Tri-carbonsäure bzw. Tetracarbonsäuren (bezogen auf eingesetzte Dicarbonsäure) beträgt zwischen 0 und 30 Mol-%, vorzugsweise 0,1 und 20 Mol %, insbesondere 0,5 und 10 Mol-% beträgt.

7. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als heteroaromatische Carbonsäuren heteroaromatische Di-carbonsäuren und Tri-

carbonsäuren und Tetra-Carbonsäuren eingesetzt werden, welche mindestens ein Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel oder Phosphoratom im Aromaten enthalten, vorzugsweise Pyridin-2,5-dicarbonsäure, Pyridin-3,5-dicarbonsäure, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, Pyridin-2,4-dicarbonsäure, 4-Phenyl-2,5-pyridindicarbonsäure, 3,5-Pyrazoldicarbonsäure, 2,6-pyrimidindicarbonsäure, 2,5-Pyrazindicarbonsäure, 2,4,6-Pyridintricarbonsäure, Benzimidazol-5,6-dicarbonsäure, sowie deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester, oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride.

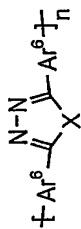
8. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das in Schritt A) verwendete Sulfonierungsmittel aus der Gruppe i) konzentrierte Schwefelsäure (>95%), ii) Chlorsulfonsäure, iii) ein Komplex aus SO₃ mit einer Lewis Base oder anderen organischen Bestandteilen, iv) ein Acyl oder Alkylsulfat, v) eine organische Sulfonsäure oder vi) Mischungen von i bis v ausgewählt wird.

9. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als aromatische und heteroaromatische DiaminocarbonsäureDiaminobenzoesäure und deren Mono und Dihydrochloridderivate eingesetzt wird.

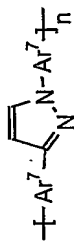
10. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt A) eine Polyphosphorsäure mit einem Gehalt berechnet als P₂O₅ (acidimetrisch) von mindestens 83% eingesetzt wird.

11. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt C) ein Polymer enthaltend wiederkehrende Azoleinheiten der allgemeinen Formel (I) und/oder (II) und/oder (III) und/oder (IV) und/oder (V) und/oder (VI) und/oder (VII) und/oder (VIII) und/oder (IX) und/oder (X) und/oder (XI) und/oder (XII) und/oder (XIII) und/oder (XIV) und/oder (XV) und/oder (XVI) und/oder (XVII) und/oder (XVIII) und/oder (XIX) und/oder (XX) und/oder (XXI) und/oder (XXII)

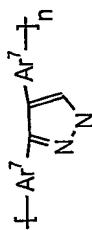
(V)



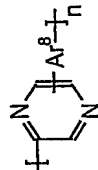
(VI)



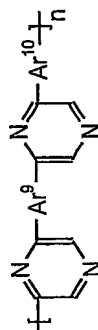
(VII)



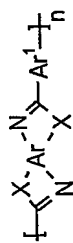
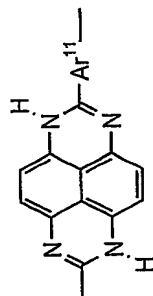
(VIII)



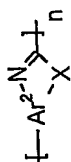
(IX)



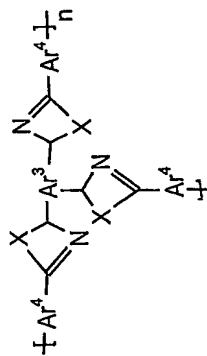
(X)



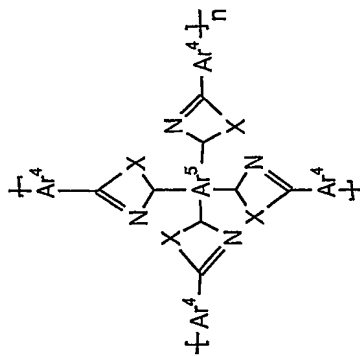
(II)

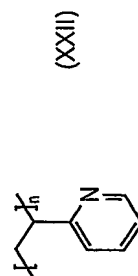
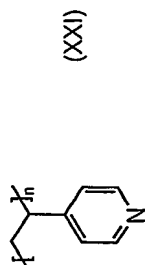
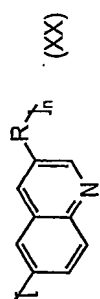
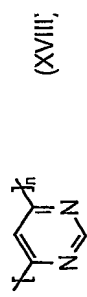
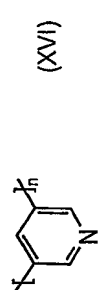


(III)



(IV)





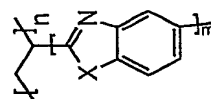
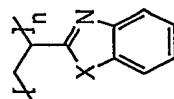
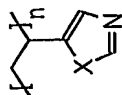
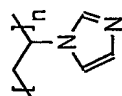
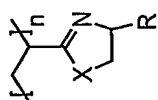
(XI)

(XII)

(XIII)

(XIV)

(XV)



Ar¹⁰

- Ar gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar¹ gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar² gleich oder verschieden sind und für eine zwei oder dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar³ gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar⁴ gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar⁵ gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar⁶ gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar⁷ gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar⁸ gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar⁹ gleich oder verschieden sind und für eine zwei- oder drei- oder vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar¹⁰ gleich oder verschieden sind und für eine zwei- oder dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar¹¹ gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- X gleich oder verschieden ist und für Sauerstoff, Schwefel oder eine Aminogruppe, die ein Wasserstoffatom, eine 1- 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppe, oder eine Arylgruppe als weiteren Rest trägt
- R gleich oder verschieden für Wasserstoff, eine Alkylgruppe und eine aromatische Gruppe steht und

n, m eine ganze Zahl größer gleich 10, bevorzugt größer gleich 100 ist, gebildet wird,

und den Gehalt an Schwefel von 2 bis 20 Gew% (bestimmt mittel Elementaranalyse), aufweist.

12. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß nach Schritt A) und vor Schritt B) die Viskosität durch Zugabe von Phosphorsäure eingestellt wird.
13. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die gemäß Schritt C) erzeugten Membran in Gegenwart von Feuchtigkeit bei Temperaturen und für eine Zeitdauer behandelt wird bis die Membran selbsttragend ist und ohne Beschädigung vom Träger abgelöst werden kann.
14. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung der Membran in Schritt D) erfolgt bei Temperaturen oberhalb 0°C und 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 10°C und 120°C, insbesondere zwischen Raumtemperatur (20°C) und 90°C, in Gegenwart von Feuchtigkeit bzw. Wasser und/oder Wasserdampf erfolgt.
15. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt B) als Träger eine Elektrode gewählt wird und die Behandlung gemäß Schritt D) dergestalt ist, daß die gebildete Membran nicht mehr selbsttragend ist.
16. Elektrode die mit einer protonenleitenden Polymerbeschichtung auf Basis von Polyazolen erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte
- A) Mischen von einem oder mehreren aromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen Sulfon-Carbonsäuren bzw. deren Estern, die mindestens zwei Carbonsäuregruppen und eine Sulfonsäuregruppe pro Carbonsäure-Monomer enthalten, oder Mischen von einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen sulfonylierten Diaminocarbonsäuren in einer Polyphosphorsäure unter Ausbildung einer Lösung und/oder Dispersion
- B) Aufbringen einer Schicht unter Verwendung der Mischung gemäß Schritt A) auf einem Elektrode,

C) Erwärmen des flächigen Gebildes/Schicht erhältlich gemäß Schritt B) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 350°C, vorzugsweise bis zu 280°C unter Ausbildung des Polyazol-Polymeren.

D) Behandlung der in Schritt C) gebildeten Membran.

17. Membran-Elektroden-Einheit enthaltend mindestens eine Elektrode und mindestens eine Membran gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15.

18. Membran-Elektroden-Einheit enthaltend mindestens eine Elektrode gemäß Anspruch 17 und mindestens eine Membran gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15.

19. Brennstoffzelle enthaltend eine oder mehrere Membran-Elektroden-Einheiten gemäß Anspruch 17 oder 18.

Zusammenfassung

2002/CVG 018

Protonenleitende Membran und deren Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine neuartige protonenleitende Polymermembran auf Basis von sulfonsäuregruppenhaltigen aromatischen Polyazolen bei denen die Sulfonsäuregruppen kovalent an den aromatischen Ring des Polymers gebunden sind und die aufgrund ihrer hervorragenden chemischen und thermischen Eigenschaften vielfältig eingesetzt werden können. Derartige Materialien eignen sich insbesondere zur Herstellung von Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM) in sogenannten PEM-Brennstoffzellen eignet.